

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-355177

(P2000-355177A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) IntCl<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 4 1 M 5/40

B 4 1 M 5/26

F 2 H 1 1 1

5/26

Q

B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平11-167406

(22) 出願日

平成11年6月14日 (1999. 6. 14)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 高橋 洋之介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H111 AA04 AA26 AA31 AA35 AA47

AA50 BA03 BA07 BA17 BA38

BA61 BA63 DA02

(54) 【発明の名称】 熱転写材料及びレーザ熱転写記録方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザ熱転写記録時に高速に真空引きが行え、かつ熱転写受像材料ととの間の密着性に優れ、高出力レーザにより高精細で、高画質な画像を高速に形成する熱転写材料及びレーザ熱転写記録方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に光熱変換層と画像形成層とを有する熱転写材料において、前記画像形成層表面のスムースター値が2 mmHg以下であり、かつ中心線平均表面粗さRaが0.03~0.2 μmである熱転写材料。画像形成層が、全固形分重量に対する、粒径1 μm以上の顔料粒子含有量が3重量%以下である塗布液を塗布乾燥してなる態様が好ましい。熱転写材料及び前記熱転写受像材料を積層した積層体をマルチモード半導体レーザにより照射した後、剥離して画像形成するレーザ熱転写記録方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に光熱変換層と画像形成層とを有する熱転写材料において、前記画像形成層表面のスムースター値が2mmHg以下であり、かつ中心線平均表面粗さRaが0.03～0.2μmであることを特徴とする熱転写材料。

【請求項2】 画像形成層が、全固形分重量に対する、粒径1μm以上の顔料粒子含有量が3重量%以下である塗布液を塗布乾燥してなる請求項1に記載の熱転写材料。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の熱転写材料と熱転写受像材料とを積層し、真空減圧法により密着し、前記熱転写材料側からレーザーにより画像様に照射した後、剥離して画像形成することを特徴とするレーザー熱転写記録方法。

【請求項4】 レーザが、マルチモード半導体レーザーである請求項3に記載のレーザー熱転写記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー照射により熱転写する熱転写材料及びレーザー熱転写記録方法に関し、詳しくは、デジタル画像信号に基づきレーザー照射して、印刷分野におけるカラーブーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラーブーフ）、或いは、マスク画像を作製する熱転写材料及びレーザー熱転写記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、熱転写記録技術としては、熱溶解性色材層又は熱昇華性色素を含有する色材層を支持体上に設けた熱転写材料と熱転写受像材料とを積層し、サーマルヘッド、通電ヘッド等の、電気信号により制御される加熱装置により、熱転写材料側から画像様に加熱して、画像を熱転写受像材料に転写記録するものがある。このような熱転写記録技術は、低騒音、メンテナンスフリー、低コスト、カラー化が容易で、デジタル記録が可能である等の特徴を有しており、各種プリンタ、レコーダ、ファクシミリ、コンピュータ端末等の多くの分野で利用されている。

【0003】一方、近年、医療、印刷等の分野では、より解像度が高く、高速記録が可能で、さらに画像処理の可能な、いわゆるデジタル記録のできる記録方式が求められている。しかし、サーマルヘッド、通電ヘッド等の加熱装置を用いた熱転写記録方式では、その解像度はヘッド発熱素子の配置密度に制約され、また、発熱素子の発熱温度を高速に制御することは、発熱素子の特性上難しく、より高解像度な画像をより一層高速に得ることは困難であった。

【0004】そこで、近年では、より高解像度な画像を高速に得られるシステムとして、レーザー照射による光熱変換作用を利用したレーザー記録技術が注目され、製品化

されてきている。このレーザー記録技術を利用した画像形成システムでは、特に、高精細で、小焦点のビームが得られるという観点からシングルモードレーザーが一般に用いられ、その良好なビーム品質により高解像度の画像が得られるようになった。一方、記録速度においても、従来のサーマルヘッド等の加熱装置による記録よりも高速に画像形成することが可能となったが、シングルモードレーザーは、そのレーザーパワーが150～200mW程度と比較的低いことから、生産性の点では未だ満足のいく水準を達成するまでには至っていない。

【0005】レーザー記録の記録速度を決める要因としては、記録材料自体の記録感度とレーザーパワーの関与するところが大きく、特にレーザーパワーを高めることにより、容易に高解像度の画像をより高速に記録することができる。レーザーパワーを高めるためには、上記のシングルモードレーザーよりも高出力なマルチモード半導体レーザーが一般に用いられる。このマルチモード半導体レーザーは、1W以上の高出力を有し、レーザーヘッドのパワーを飛躍的に向上させることができる。

【0006】従って、マルチモード半導体レーザーを用いることにより、記録パワーは高められ、記録速度の向上が可能となる。ところが、マルチモード半導体レーザーは、幅方向のレーザービームの集光が難しく、その焦点ビーム径を20μm以下にまで集光することができないといった問題がある。そのため、このマルチモード半導体レーザーを用いて、医療や印刷等の分野における、副走査ピッチが10μm程度のような高精細な画像を記録しようとする、隣接するビームが互いにオーバーラップして重なり、その部分で極度に発熱する結果、均一な画像記録が行われず、画像品質の低下を招くといった問題を生ずる。

【0007】一般に、レーザー照射による光熱変換作用を用いた熱転写型の記録方法では、画像形成層を有する熱転写材料と、受像層を有する熱転写受像材料とを積層した積層体にレーザーを照射するが、その画像形成層と受像層とが完全に密着された状態の場合には、レーザー照射により高温となり粘着性が増加した画像形成層と受像層とが密に接触し、画像形成層から受像層への熱伝達による受像層表面の可塑化が同時に起こることにより、画像形成層との接着性を向上させることができ、これらを剥離することにより、高感度かつ均一に画像転写することができる。

【0008】上記のように、完全に密着された状態とするには、例えば、画像形成層及び受像層を加熱、加圧ローラを通してラミネート等することにより可能であるが、一方、上記方法ではローラ温度の変動等の影響を受けやすく、またその工程も複雑となり、装置コストの点で不利である。これらの点を回避するため、近年では、真空引きにより画像形成層と受像層との間を減圧して密着する方法が知られている。ところが、この方法の

場合、画像形成層及び受像層の各表面の平滑度が高すぎると、減圧する際にそれらの周辺部のみが密着し、中心部はエアポケットを形成して転写不良を生ずる原因となる場合がある。そのため、減圧時の空気流の通路を確保し均一に密着させるために、画像形成層や受像層の表面をマット剤等を用いる等して粗面化が施される。

【0009】真空引きにより減圧し密着させる方法（真空減圧法）は、大サイズの場合であっても均一に密着できる点で好ましいが、粗面化の伴い密着した画像形成層と受像層との間にミクロの空隙（粗面化した表面の凹部に存在する空隙）を形成することになる。この空隙が小さい範囲では、レーザー照射時の熱転写層の熱変形等により密着性を維持されるため多大な画像欠陥を招く要因となることは少ないが、さらに表面粗さを高めて減圧時の減圧速度を向上しようとする、上記空隙もそれに伴って大きくなり、該空隙による画像への影響も増大する。

【0010】即ち、上記のように、密着した画像形成層と受像層の間に空隙があると、受像層への熱伝達が阻害され、受像層が可塑化するのに十分な温度にまで温度上昇できず、その部分における接着性が低下する。また、受像層へ伝達されなかった熱エネルギーは熱転写層又は光熱変換層に滞留し、その部分が過度に加熱される結果、その部分からガスを生じて密着した画像形成層と受像層との界面空隙をより膨張させる。空隙の膨張により、画像形成層と受像層との密着性はさらに低下し、転写不良をより顕著に加速させることになる。さらに、光熱変換層の成分の熱分解によりできた分解物（バインダ、色材）は、受像層上に転写して画像濁り（カブリ）等の画像欠陥を生じさせる。この現象は、大サイズ（A2以上）になるほど、より顕著になる傾向にあり、その画質の低下の程度も大きい。これは、材料が大サイズの場合、均一に密着させるために、特に各材料の密着表面の表面粗さを上げる必要があるためと考えられる。

【0011】従って、上記のような高出力で、隣接するビームの重なりを有するようなレーザーを用いて記録速度の向上を達成するためには、レーザー照射する熱転写材料と受像材料との間に空隙等を生じず、より完全に、かつ均一に密着させることが可能な材料が要求される。上記の通り、真空引きを高速に行えと同時に、熱転写受像材料との密着性に優れ、高出力なレーザーを用いた場合でも、記録が阻害されることなく、高画質に画像形成しうる熱転写材料は、未だ提供されていないのが現状である。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、大サイズであっても、レーザー熱転写記録時に高速に真空引きが行え、かつ熱転写受像材料との間の密着性に優れた熱転写材料及びレーザー熱転写記録方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、熱転写材料の表面物性に関し鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。即ち、熱転写受像材料及び熱転写材料の密着時の真空引きを高速に行いながらより高い密着性を得ようとする場合に、前記熱転写材料の表面物性として、その中心線平均表面粗さRa及びスムースター値が、一定の組合せ範囲から外れると、高速での真空引きと均一な密着性とを両立できない傾向にある、という知見である。本発明は、本発明者による上記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

【0014】<1> 支持体上に光熱変換層と画像形成層とを有する熱転写材料において、前記画像形成層表面のスムースター値が2mmHg以下であり、かつ中心線平均表面粗さRaが0.03~0.2μmであることを特徴とする熱転写材料である。

<2> 画像形成層が、全固形分重量に対する、粒径1μm以上の顔料粒子含有量が3重量%以下である塗布液を塗布乾燥してなる前記<1>に記載の熱転写材料である。

<3> 前記<1>又は<2>に記載の熱転写材料と熱転写受像材料とを積層し、真空減圧法により密着し、前記熱転写材料側からレーザーにより画像様に照射した後、剥離して画像形成することを特徴とするレーザー熱転写記録方法である。

<4> レーザが、マルチモード半導体レーザーである前記<3>に記載のレーザー熱転写記録方法である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の熱転写材料は、支持体上に、光熱変換層と画像形成層を有してなり、必要に応じて、他の層を有してなる。本発明のレーザー熱転写記録方法においては、前記本発明の熱転写材料を用い、該熱転写材料の画像形成層と、後述する熱転写受像材料の受像層とを均一に密着し積層した状態で、該熱転写材料側からレーザーにより画像様に照射した後、これらを剥離して前記熱転写受像材料上に画像形成する。以下、本発明の熱転写材料について説明し、該説明を通じて該熱転写材料を用いた、本発明のレーザー熱転写記録方法の詳細をも明らかにする。

【0016】<熱転写材料>熱転写材料は、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とをこの順に積層してなり、必要に応じて、感熱剥離層、クッション層等の他の層を有して構成されていてもよい。

#### —画像形成層—

まず、画像形成層について説明する。前記画像形成層は、少なくとも顔料と、非晶質有機高分子重合体とを含む層であり、該画像形成層表面において、そのスムースター値が2mmHg以下であって、かつ中心線平均表面粗さRaが0.03~0.2μmの表面物性を有す

る。画像形成層表面の表面物性を、上記範囲のスムースター値と中心線平均表面粗さRaとを組合せた表面状態とすることにより、レーザ熱転写記録時における減圧による密着時に高速に真空引きが行え、かつ同時に、密着する熱転写受像材料との間に空隙等を生ずることなく、均一な密着性を得ることができる。

【0017】即ち、画像記録を行う場合、熱転写受像材料と熱転写材料とを、熱転写受像材料の受像層と熱転写材料の画像形成層とが接するように積層した積層体を用い、該積層体をレーザで画像様に露光することにより熱転写材料の画像形成層を熱転写受像材料の受像層上に転写する。従って、形成した積層体の熱転写受像材料と熱転写材料との接着界面において、その密着性が十分かつ均一でないと、照射するレーザの変換熱エネルギーの、受像層への熱伝導が阻害されて該受像層が十分に可塑化されず転写不良を生じたり、また一方、密着性が不十分で、不均一な部分では、マルチモード半導体レーザ等の高出力レーザを用いた場合に、上記のような熱伝導の阻害により、熱転写材料の光熱変換層や画像形成層が過度に温度上昇する結果を招き、光熱変換層等の熱分解によりガスを発生して、密着性の不十分な部分にさらに大きな空隙を形成し、受像層への熱伝導及び転写性を低下させる。

【0018】ところで、前記積層体を形成する場合、その方法としては、種々の方法が挙げられ、例えば、ヒートローラー等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点から真空密着法を用いてもよく、この場合、上記のように密着性を高める目的でその表面粗さを細かくすると密着性を向上させよう一方、真空引き時の減圧を高速に行うことは不可能となる。また逆に、この真空引きを高速に行うために接着面の表面粗さを粗くすると、相互に接触する、熱転写受像材料の受像層と熱転写材料の画像形成層との接着面での減圧度は向上するものの、該接触面には、受像層と画像形成層とが互いに接触し得ないマイクロな空隙ができ、却って空隙が多数存在させることとなり、転写性、更には画質不良の点で好ましくない。

【0019】従って、高速に真空引きが行え、かつマルチモード半導体レーザ等の高出力レーザを用いて記録し、仮にガス等が発生した場合でも、該ガスにより受像層と画像形成層との間の接着界面に空隙が生じないように、熱転写受像材料の表面物性を決定する必要がある。即ち、画像記録に適した密着性を得るためには、接着面での減圧度が上昇するにつれ、接着面における層表面の形状が変化し、受像層と画像形成層とが完全に、かつ均一に密着した状態となっていることが好ましい。

【0020】そこで、本発明においては、下記パラメータを以下に示す範囲とする。まず、外圧のかからない状態での減圧度を表すパラメータとして、中心線平均表面粗さRa（以下、単に「Ra値」という場合がある。）

を採用し、受像層と画像形成層との接着面における十分な密着性を得る観点から、熱転写材料の画像形成層表面のRa値は、0.03～0.2μmとする。中でも特に、0.04～0.15μmが好ましく、0.05～0.1μmがより好ましい。前記Ra値が、0.03μm未満であると、真空引きによる減圧開始時に、受像層表面が平滑すぎて、材料周辺と中央部とで大きな減圧ムラを生ずることがあり、0.2μmを超えると、密着に要する時間は短くて済むが、受像層と画像形成層とが接触し得ないマイクロな空隙ができ、転写、更には画質の不良を生ずることがある。

【0021】前記Ra値は、表面粗さ測定機（Surfcom, 東京精機（株）製）等を用いてJIS B0601に基づき測定することができる。

【0022】さらに、画像形成層表面の平滑性を示すパラメータとして、スムースター値を採用し、この値は、拡散型反動体圧力変換器を利用して、その平滑度により変化する空気の流れ量を圧力の変化として表し、この値が小さいと、その表面の平滑性が高いこと、即ち、測定表面上に存在する凹凸が小さい又は少ないため、該凹凸の隙間から流入する空気量が少ないことを示す。具体的には、以下のように測定できる。即ち、真空ポンプを内設する管の片端に面積a<sup>1</sup>の対物ヘッドと、該対物ヘッドと真空ポンプとの間に面積a<sup>1</sup>の絞りとを有する管を準備し、前記対物ヘッドを測定しようとするものの表面（例えば、画像形成層の表面）に接触させ、前記真空ポンプにより管内の空気を吸入する。このときの前記絞りと対物ヘッドとの間の管内圧力Pは、a<sup>1</sup>及びa<sup>2</sup>の面積比により変化し下記式で表すことができる。測定物により前記a<sup>2</sup>は変化し、前記圧力Pは、各測定物の表面の平滑度を表す。

$$P = (a^2/a^1) P_z \quad [P_z: \text{大気圧}]$$

前記平滑度を測定する場合の測定器としては、例えば、平滑度試験器（デジタルスムースター、東英電子工業（株）製）が挙げられる。

【0023】本発明においては、前記スムースター値は2mmHg以下とし、中でも特に、1mmHg以下がより好ましい。前記スムースター値が2mmHgを超えると、密着界面に受像層と画像形成層とが互いに接触し得ない多数マイクロな空隙が存在することになり、転写、更には画質の不良を生ずることがある。

【0024】また、前記真空密着法のほか、積層体を形成する他の方法として、例えば、熱転写材料の転写側（画像形成層側）と熱転写受像材料の受像側（受像層側）とを重ねて、加圧、加熱ローラに通す方法も好ましい。この場合の加熱温度としては、160℃以下、若しくは130℃が好ましい。また、金属ドラムの上に熱転写受像材料を引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写材料を同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法も好ましい。上記のうち、真空密着

法が特に好ましい。

【0025】画像形成層中に含有する顔料としては、一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる。本発明の熱転写材料を印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックと一致するか、或いは、色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。上記のうち、例えば、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジ

オキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料等が好適に挙げられる。また、顔料の色相別の代表例としては、以下の通りである。

【0026】(1) 黄色顔料としては、ハンザイエローG、ハンザイエロー5G、ハンザイエロー10G、ハンザイエローA、ピグメントイエローL、パーマネントイエローNCG、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローHR等が挙げられる。

(2) 赤色顔料としては、パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドFRL、レーキレッドC、レーキレッドD、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、アリザリンレーキ、ローダミンレーキBとうが挙げられる。

(3) 青色顔料としては、フタロシアニンブルー、ピクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルーが挙げられる。

(4) 黒色顔料としては、カーボンブラック等が挙げられる。

【0027】画像形成層に含有する非晶質有機高分子重合体としては、軟化点が40～150℃のものが挙げられ、例えば、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体が挙げられる。これらの樹脂は、2種以上混合して用いることもできる。

【0028】前記顔料の平均粒径としては、0.03～

1 $\mu$ mが好ましく、0.05～0.5がより好ましい。前記粒径が、0.03 $\mu$ m未満であると、分散コストが上がったり、分散液がゲル化等を起こすことがあり、1 $\mu$ mを超えると、顔料中の粗大粒子が、熱転写層と受像層との密着性を阻害することがある。

【0029】本発明においては、塗布液状に調製した画像形成層用塗布液を、支持体上に塗布、乾燥することにより画像形成層を形成するが、前記画像形成層用塗布液中における顔料の含有量としては、画像形成層の全固形分重量に対し、25～70重量%が好ましく、30～60重量%がより好ましく、また同様に、非晶質有機高分子重合体の含有量としては、画像形成層の全固形分重量に対し、70～30重量%が好ましく、60～40重量%がより好ましい。

【0030】さらに本発明では、顔料を含有する前記画像形成層用塗布液において、粒径1 $\mu$ m以上の顔料粒子の含有量を、全固形分重量に対して3重量%以下とすることが好ましい。前記1 $\mu$ m以上の顔料粒子の含有量が、3重量%を超えると、後述する熱転写受像材料の受像層と密着させた場合に、その粗大な顔料粒子の近傍で密着不良を生じやすく、受像層への熱転写性が低下してミクロの転写不良(転写ムラ)を生ずることがある。

【0031】同一の熱転写受像材料上に、多数の画像層(画像が形成された画像形成層)を繰り返して重ね合せて、多色画像を作成する場合には、画像間の密着性を高めるために画像形成層は可塑剤を含むことも好ましい。前記可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)などの脂肪酸二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)などのリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステルなどのポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステルなどのエポキシ化合物が挙げられる。

【0032】また、上述の一般的な可塑剤のほか、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリットポリアクリレートのようなアクリル酸エステル類も、使用するバインダーの種類によっては好適に併用することができる。尚、可塑剤は、二以上組合せて用いてもよい。

【0033】また、前記可塑剤の添加量としては、一般に画像形成層において、顔料及び非晶質有機高分子重合体の総量と、可塑剤との含有比(重量比)が、100:0.5～1:1が好ましく、100:2～3:1がより

好ましい。

【0034】さらに、画像形成層には上記成分に加え、必要に応じて、界面活性剤、増粘剤なども添加できる。画像形成層の層厚（乾燥層厚）としては、0.2～1.5 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.3～1.0 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0035】上記の各成分を溶媒に溶解等して塗布液状の溶液とし、これを公知の塗布方法により支持体上に塗布し、乾燥することにより画像形成層を形成することができる。画像形成層用塗布液を調製する場合に使用可能な溶媒としては、例えば、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；DMF、N-メチルピロリドン等のアミド類；メチルセロソルブ等のセロソルブ類等の中から、光熱変換層等の有無等に応じて、適宜選択することができる。前記溶媒は、単独でも、2種以上を併用してもよい。

【0036】傷つき防止のために、画像形成層の表面には、通常、熱転写受像材料や、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリエチレンシートなどの保護用カバーフィルムを積層することもできる。

#### 【0037】—光熱変換層—

前記光熱変換層は、光熱変換物質、バインダー樹脂（以下、「光熱変換層バインダーポリマー」という場合がある。）を含有してなり、必要に応じて、他の成分を含有してなる。前記光熱変換物質は、一般的には、レーザ光を吸収することのできる、色素等のレーザ光吸収性材料を指し、このような色素（顔料等）としては、例えば、カーボンブラックのような黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスクなどの高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料（インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）等の有機色素およびジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。尚、記録感度を高める点からは、光熱変換層はできるだけ薄いことが好ましく、そのためレーザ光波長領域において大きい吸光係数を示すシアニン系色素等の赤外吸収色素やフタロシアニン系色素を用いることが好ましい。

【0038】前記レーザ光吸収性材料としては、金属材料などの無機材料も使用できる。前記金属材料は、粒子状（例えば、黒化銀）の状態で使用する。光熱変換物質のレーザ吸収波長での光学濃度としては、0.1～2.0が好ましく、0.3～1.2より好ましい。前記光学濃度が、0.1未満であると、熱転写材料の感度が低くなることもあり、2.0を超えると、コスト的に不利となることがある。

【0039】前記光熱変換層バインダーポリマーとしては、例えば、ガラス転移点が高く熱伝導率の高い樹脂、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリバラバン酸、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等の一般的な耐熱性樹脂を使用することができる。中でも、マルチモードレーザ等の高パワーレーザを複数個配列して記録する場合には、耐熱性に優れたポリマーが好ましく、ガラス転移点 $T_g$ が、150～400℃で、かつ5%重量減少温度 $T_d$ （TGA法、空気中10℃/分の昇温速度）が250℃以上のポリマーがより好ましく、 $T_g$ が220～400℃で、かつ $T_d$ が400℃以上のポリマーが最も好ましい。

【0040】光熱変換層は、前記光熱変換物質と光熱変換層バインダーポリマーとを溶解した塗布液（光熱変換層用塗布液）を調製し、これを前記支持体上に塗布、乾燥することにより設けることができる。前記光熱変換層バインダーポリマーを溶解するための有機溶媒としては、例えば、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジメチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。

【0041】光熱変換層用塗布液を塗布する場合の塗布方法としては、公知の塗布方法の中から適宜選択することができる。乾燥は、通常300℃以下の温度で行う。好ましくは、乾燥温度は200℃以下であり、支持体としてポリエチレンテレフタレートを使用する場合には、80～150℃の範囲であることがさらに好ましい。

【0042】以上のように形成される光熱変換層中における、光熱変換物質と光熱変換層バインダーポリマー色素の固形分重量比（光熱変換物質：バインダー）としては、1：20～2：1が好ましく、1：10～2：1がより好ましい。前記バインダー量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が熱転写受像材料に転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となることがあり、バインダー量が多すぎると、一定の光吸収率を達成するために光熱変換層の層厚が大きくなり、感度低下を招くことがある。

【0043】光熱変換層の層厚としては、0.03～0.8 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.05～0.3 $\mu\text{m}$ がより好ましい。また、光熱変換層は、700～2000nmの波長域に0.1～1.3の範囲（好ましくは、0.2～1.1）の吸光度（光学密度）の極大を有することが好ましい。

【0044】光熱変換層バインダーポリマーの耐熱性（例えば、熱変形温度や熱分解温度）としては、光熱変換層上に設けられる層に使用される材料の耐熱性よりも

高いことが好ましい。

#### 【0045】—感熱剥離層—

熱転写材料の光熱変換層上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水などを放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。前記感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物（ポリマーまたは低分子化合物）、水分などの易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物（ポリマーまたは低分子化合物）などを用いることができる。これらは併用してもよい。

【0046】熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分などの揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレートなどのアクリル系ポリマー、水分などの揮発性化合物が吸着されているエチルセルロースなどのセルロースエステル、水分などの揮発性化合物が吸着されているゼラチンなどの天然高分子化合物などを挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。なお、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

【0047】感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組合せることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマー、そのような性質を持たない通常のポリマーバインダーを使用することができる。

【0048】感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の重量比としては、0.02:1~3:1が好ましく、0.05:1~2:1がより好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層をそのほぼ全面にわたり被覆していることが好ましく、その層厚としては、一般に0.03~1μmであり、中でも、0.05~0.5μmが好ましい。

【0049】支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写材料の場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解又は気体の発生により、感熱剥離層が一部消失するか、或いは、感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像

の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に混色が目視的に現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと（即ち、可視光に対して高い透過性を示すこと）が望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対して50%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。尚、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、感熱材料を光熱変換層に添加して光熱変換層が感熱剥離層を兼ねてもよい。

10 【0050】上記のように、本発明の熱転写材料を用いることにより、大サイズ（A2以上）の場合に真空密着法を採用する場合でも、レーザー熱転写記録時に高速に真空引きが行え、かつ密着する熱転写受像材料との間に空隙等を生ずることなく均一な密着性を得ることができ。従って、高出力のレーザーを用いた場合でも、転写不良等による画像障害を生ずることなく、高精細で、高品質な画像を形成することができる。

20 【0051】＜熱転写受像材料＞熱転写受像材料は、前記本発明の熱転写材料から熱転写により画像を保持しうる機能を有するものであれば、いずれの態様であってもよく、例えば、上述の熱転写材料とは別の支持体上に、少なくとも受像層を有してなり、必要に応じて、支持体と受像層との間に、下塗り層、クッション層、剥離層、中間層等の他の層を有して構成されていてもよい。さらに、受像層の設けられた側とは反対面にバック層を有することも、搬送性、集積性の向上及び熱転写受像材料をロール状に巻き取った場合など、その受像層表面を粗面化しうる点で好ましい。また、これらの層とは別に、帯電防止層を設けたり、又は上記各層に帯電防止剤を添加することも好ましい。

#### 【0052】—受像層—

前記受像層は、有機重合体バインダーを主成分として形成される層である。

30 【0053】前記有機重合性バインダー（以下、「受像層バインダーポリマー」という場合がある。）は、熱可塑性樹脂であることが好ましく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単体重合体およびその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単体重合体およびその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエン—スチレン共重合体のようなゴム系ポリマーが挙げられる。

40 50 【0054】受像層バインダーポリマーは、画像形成層との間の適度な接着力を得る観点から、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が90℃より低いポリマーであることが好ましい。そのために、受像層に可塑剤を添加することも可能

である。さらに、受像層バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐ目的で、そのTgが30℃以上であることが好ましい。前記受像層バインダーポリマーとしては、レーザ記録時における、熱転写材料の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させる点で、画像形成層に用いるバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマーを用いることが特に好ましい。

【0055】前記受像層の層厚としては、0.3~7μmが好ましく、0.7~4μmがより好ましい。前記層厚が、0.3μm未満であると、印刷本紙への再転写を行う際に膜強度が不足し破れ易くなることがあり、7μmを超えると、本紙再転写後の画像の光沢が増し、印刷物への近似性が低下することがある。

【0056】前記可塑剤としては、前述の熱転写材料の画像形成層に使用可能な可塑剤と同様のものを使用することができる。

#### 【0057】—支持体—

熱転写受像材料に用いる支持体としては、一般にプラスチックシート、紙、金属シート、ガラスシート等のシート状の基材が挙げられる。前記プラスチックシートとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等のシートが挙げられ、中でも特に、ポリエチレンテレフタレートシートが好ましい。前記紙としては、例えば、印刷本紙、コート紙等が挙げられる。

【0058】更に支持体として、内部に気泡を有する白色材料が、クッション性、画像の視認性等の点で好ましく、特に発泡ポリエステル支持体は、機械特性の点でも最も好ましい。また、支持体表面は、受像層との密着性を高める目的で、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。前記支持体の厚みとしては、通常、10~400μmであり、特に25~200μmが好ましい。

#### 【0059】—バック層—

前記バック層には、受像層表面の粗面化や記録装置内での搬送性の良化を目的として、酸化珪素等の微粒子、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤等の添加剤を添加してもよい。尚、これらの添加剤は、バック層のみならず、必要に応じて、受像層その他の層に添加することもできる。

【0060】前記微粒子としては、酸化珪素、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸亜鉛等の無機微粒子；ポリエチレン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、メラミン樹脂等の樹脂よりなる有機微粒子等が挙げられ、中でも、二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化珪素、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂が好ましい。前記微粒子の平均粒径としては、

0.5~10μmが好ましく、0.8~5μmがより好ましい。前記微粒子の含有量としては、バック層又は受像層の全固形分重量に対し、0.5~80重量%が好ましく、1~20重量%がより好ましい。

【0061】また、前記帯電防止剤としては、層の表面抵抗が、23℃、50%RHの環境条件下で、 $10^{12}\Omega$ 以下、より好ましくは $10^9\Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

10 【0062】熱転写受像材料の例として、上記のように、(1)支持体上に受像層を有する態様、(2)支持体の一方の表面に受像層を有し、他の表面に微粒子を含むバック層を有する態様を挙げたが、本発明においてはこれらに限られず、以下の態様であってもよい。即ち、(3)前記(2)の態様の支持体と受像層との間にクッション層を設けてなる態様であってもよく、(4)前記(3)の態様の受像層中に、さらに前記バック層に用いたものと同様の微粒子を含む態様であってもよい。上記態様(2)~(4)の場合、熱転写受像材料をロール状に巻き取ることにより、受像層表面を、微粒子を含むバック層による押圧で粗面化することもできる。また、前記態様(3)及び(4)のように受像層の中間層としてクッション層を設けることにより、受像層表面が粗面となった場合に起因して生ずる密着不良を改善でき、本発明においても好適に適用できる。

#### 【0063】—クッション層—

熱転写受像材料の支持体と受像層との間には、上記の通り、受像層表面の粗面化等に起因する密着性の改良を目的として、クッション層を設けることが好ましい。前記クッション層は、受像層に応力に加えられた際に変形しやすい層であり、レーザ熱転写時に画像形成層と受像層の密着性を向上させ、画質を向上させる効果を有する。また、記録時、熱転写材料と熱転写受像材料との間に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層との間の空隙が小さくなり、結果として画像白メケ欠陥サイズを小さくする効果も有する。更に、一端画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に依りて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上したり、また被転写物の光沢を低下させることにより、印刷物との近似性も向上させる効果も持たせることができる。

40 【0064】クッション性を付与するためには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料、或いは、加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂を用いればよい。弾性率としては、室温で10~500kgf/cm<sup>2</sup>以下が好ましく、30~150kgf/cm<sup>2</sup>がより好ましい。

50 【0065】また、ゴム等の異物を沈み込ませるためには、JIS K2530で定められた針入度(25℃、100g、5秒)が、10以上であることが好ましい。



また、クッション層のガラス転移温度としては、80℃以下、好ましくは25℃以下である。これらの物性、例えば、Tgを調節するために可塑剤をポリマーバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

【0066】クッション層を構成するバインダーとしては、例えば、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類のほか、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0067】クッション層の層厚としては、使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常、3~100μmが好ましく、10~50μmがより好ましい。受像層とクッション層は、レーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み0.1~2μm程度で設けることも好ましい。この剥離層は、受像層塗布時の塗布溶剤のバリヤーとしての機能を持つことが好ましい。

【0068】熱転写受像材料の構成として、支持体/クッション層/受像層を積層した例を示したが、場合によっては受像層がクッション層を兼ねた支持体/クッション性受像層、或いは、支持体/下塗り層/クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷紙への再転写が可能のようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合印刷紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。受像層を兼ねたクッション層の層厚としては、5~100μmが好ましく、10~40μmがより好ましい。

【0069】受像層上に一旦画像を形成した後、印刷紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a)付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b)有機ポリマー、c)光重合開始剤、および必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組合せを挙げることができる。前記多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル（例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）が挙げられる。前記有機ポリマーとしては、前記受像層バインダポリマーとして使用可能なものと同様のものを挙げることができる。前記光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が挙げられ、層中の全固形分重量に対し、

0.1~20重量%の割合で使用できる。

#### 【0070】-中間層-

前記クッション層を設ける場合には、粗面化バック層や受像層に含有した微粒子の沈み込みを防止する目的で、中間層を設けることが好ましい。前記中間層は、その目的から応力を受けたときに変形し難く、またクッション層への塗布可能な材料を用いる必要があり、PMMA、ポリスチレン、三酢酸セルロース等の比較的高いガラス転移点の高いポリマーを含有して構成することができる。

10 【0071】<熱転写記録方法>次に、本発明のレーザー熱転写記録方法について説明する。本発明のレーザー熱転写記録方法では、熱転写材料の画像形成層の表面に、受像層が接するように熱転写受像材料を積層した積層体を用意し、該積層体の熱転写材料の上方（熱転写材料の支持体側）よりその表面にレーザー光を画像様に時系列的に照射し、その後、熱転写受像材料と熱転写材料とを剥離することにより、前記画像形成層のレーザー照射領域が転写された熱転写受像材料を得る。熱転写材料と熱転写受像材料の密着は、レーザー光照射操作の直前に行ってもよい。このレーザー光照射操作は、通常、前記積層体の熱転写受像材料側を、記録ドラム（内部に真空形成機構を有し、そのドラム表面に多数の微小開口部を有する回転ドラム）の表面に真空引きにより密着させ、積層する熱転写材料を、熱転写受像材料全体を覆い接触界面を真空引きにより減圧して密着させる。その状態で積層体の外側、即ち、熱転写材料側の上方よりレーザー光を照射することにより行われる。レーザー光の照射は、ドラムの幅方向に往復するように走査し、その照射操作中は記録ドラムを一定の角速度で回転させる。

30 【0072】本発明のレーザー熱転写記録方法は、黒色マスクの製造、或いは、単色画像の形成に利用可能であるが、多色画像の形成にも有利に利用できる。また、多色画像を形成する方法としては、例えば、それぞれ異なる色相の色剤を含む画像形成層を有する熱転写材料を積層した積層体を、独立に三種（三色）又は四種（四色）準備し、その各々について、色分解フィルタを介して得られる、各積層体に対応した各色画像のデジタル信号に基づきレーザー照射し、その後熱転写材料と熱転写受像材料とを剥離する。各熱転写受像材料上に各色の色分解画像が独立に形成された後、それぞれの色分解画像を、別に用意した印刷紙などの実際の支持体若しくはそれに近似する支持体上に順次積層する方法であってもよい。

40 【0073】前記画像記録に用いるレーザー光源としては、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザーなどのガスレーザー、YAGレーザー光などの固体レーザー、半導体レーザー、色素レーザー、エキシマレーザーなどの直接的なレーザー光、或いは、これらレーザーを二次高調波素子を通して、半分の波長に変換したレーザー光などを挙げることができる。上記のうち、高出力であって、高速に画像形成しうる観点から、マルチ

モード半導体レーザーが好ましく、屈折率導波型の横マルチモード半導体レーザーが特に好ましい。これらを用いたレーザーヘッドとして、前記半導体レーザーを特願平10-60196号に記載の光学系と組合せた記録ヘッド、さらに該光学系を用いてUSP4743091、特開平10-339836号に記載のマルチビーム化したレーザーヘッド等は、生産性向上の点で好ましい。また、本発明の熱転写材料を用いたレーザー熱転写記録方法では、レーザー光は、光熱変換層上におけるビーム径が、3~50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは7~30  $\mu\text{m}$ となる条件で照射することが好ましい。

【0074】前記本発明のレーザー熱転写記録方法により、マルチモード半導体レーザー等の高出力のレーザーを用\*

(光熱変換層用塗布液(1)の組成)

- ・赤外線吸収色素 10部
- (商品名: NK-2014、日本感光色素(株)製)
- ・バインダー 200部
- (商品名: リカコートSN-20、新日本理化(株)製)
- ・N-メチル-2-ピロリドン 2000部
- ・界面活性剤 1部
- (商品名: メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)

【0077】厚さ100  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(中心線平均表面粗さRa=0.04  $\mu\text{m}$ )の一方の表面上に、上記より得られた光熱変換層用塗布液(1)を回転塗布機(ホワイラー)を用いて塗布した後、120℃のオーブン中で2分間乾燥し、支持体上に光熱変換層を形成した。形成した光熱変換層は、波長700~1000 nm付近では、810 nmに吸収極大を有し、画像記録時に用いる、波長830 nmの半導体レーザー光(出力定格1 Wのマルチモード半導体レーザー)での吸光度(光学密度; OD)を測定したところ、OD=1.0であった。また、光熱変換層の層厚は、走査型電子顕微鏡を用いて、光熱変換層の断面を観察した※

(イエロー顔料分散母液(1)の組成)

- ・ポリビニルブチラール 9.78部
- (商品名: デンカブチラール#2000-L、ビカット軟化点57℃、電気化学工業(株)製)
- ・色材(イエロー顔料(C. I. PY-14)) 17.8部
- ・分散助剤 0.8部
- (商品名: ソルスパスS-20000、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 140部

【0080】下記の組成をスターラーで攪拌しながら混★ ★合し、イエロー画像形成層用塗布液(1)を調製した。

(イエロー画像形成層用塗布液(1)の組成)

- ・上記イエロー顔料分散母液(1) 180部
- ・ポリビニルブチラール 5.12部
- (商品名: デンカブチラール#2000-L、電気化学工業(株)製)
- ・ステアリン酸アミド 3.2部
- ・ノニオン系界面活性剤 0.52部
- (商品名: ケミスタット1100、三洋化成(株)製)
- ・ロジン(KE-311、荒川化学(株)製) 3.38部

\*いた画像記録が可能となり、高精細で、高画質な画像を高速に形成することができる。

【0075】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、全て「重量部」及び「重量%」を表す。

【0076】(実施例1)

<熱転写材料の作製>

一光熱変換層用塗布液の調製—

下記の組成をスターラーで攪拌しながら混合し、光熱変換層用塗布液(1)を調製した。

※ところ、0.3  $\mu\text{m}$ (平均値)であった。

【0078】—イエロー画像形成層用塗布液の調製—

下記に示すポリビニルブチラール、顔料(C. I. PY-14)及び分散助剤の所定量をニーダーのミルに入れ、溶剤として少量のn-プロピルアルコールを添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分散物に、更に同様の溶剤を加えて、最終的に下記組成となるように調製した。次いで、これにガラスビーズを加えて、2時間サンドミル分散を行った後、ガラスビーズを除去し、イエロー顔料分散母液(1)を調製した。

【0079】

19

・界面活性剤

(商品名:メガファックF-176P、大日本インキ化学工業(株)製)

・n-プロピルアルコール

・メチルエチルケトン

20

1.1部

1130部

285部

【0081】上記より得られたイエロー画像形成層用塗布液(1)を、レーザー散乱方式の粒度分布測定器で測定したところ、その平均粒径は、 $0.37\mu\text{m}$ であり、 $1\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子の割合は0.8%であった。

【0082】上記より光熱変換層を形成した該光熱変換層上に、上記イエロー画像形成層用塗布液(1)をホワイラーを用いて1分間塗布した後、 $100^\circ\text{C}$ のオーブン中で2分間乾燥し、光熱変換層上にイエロー画像形成層を形成した。その吸光度(光学密度;OD)を、マクベス濃度計TD-904(Blueフィルター)で測定したところ、 $\text{OD}=0.71$ であった。また、イエロー画像形成層の層厚は、走査型電子顕微鏡により断面を観察したところ、 $0.4\mu\text{m}$ (平均値)であった。以上より、支持体上に、光熱変換層及びイエロー画像形成層がこの順に設けられた、本発明の熱転写材料(1)を得た。

【0083】<中心線平均表面粗さRaの測定>上記より得られた熱転写材料(1)を用い、表面粗さ測定器

(クッション性中間層用塗布液(1)の組成)

・塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体

20部

(商品名:MPR-TSL、日信化学(株)製)

・可塑剤(アジピン酸系ポリエステル)

10部

(商品名:パラブレックスG40、CP、HALL、COMPANY製)

・界面活性剤

0.5部

(商品名:メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)

・帯電防止剤

0.3部

(商品名:SAT-5 Super(IC)、日本純薬(株)製)

・メチルエチルケトン(溶剤)

60部

・トルエン

10部

・N,N-ジメチルホルムアミド

3.0部

【0086】

(受像層用塗布液(1)の組成)

・ポリビニルブチラール

8.0部

(商品名:エスレックB BL-SH、積水化学工業(株)製)

・帯電防止剤

0.7部

(商品名:サンスタット2012A、三洋化成工業(株))

・界面活性剤

0.1部

(商品名:メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)

・n-プロピルアルコール

20部

・メタノール

20部

・1-メトキシ-2-プロパノール

50部

【0087】厚み $135\mu\text{m}$ の、発泡ポリエステルをコアとし、その両方の面に炭酸カルシウム微粒子を含有する白色PET支持体(商品名:ルミラーE-68L、東レ(株)製)を準備し、該支持体上に、小幅塗布機を用いて、上記より得られたクッション性中間層用塗布液

\*(Surfcom575A-3D、東京精密(株)製)により下記条件下で、前記熱転写材料(1)の画像形成層表面の中心線平均表面粗さRaを測定した。測定した結果を以下の表1に示す。

〔測定条件〕

・縦倍率 20000倍

・カットオフ値  $0.08\text{mm}$ ・基準長さ  $5.0\text{mm}$ ・送り速度  $0.03\text{mm/秒}$ 

【0084】<スモースター値の測定>上記より得られた熱転写材料(1)を用い、平滑度測定器(デジタル・スモースター、東英電子工業(株)製)により、前記熱転写材料(1)のスモースター値を測定し、平滑度を示す指標とした。測定した結果を以下の表1に示す。

【0085】<熱転写受像材料の作製>下記の組成を有するクッション性中間層用塗布液(1)及び受像層用塗布液(1)を調製した。

※(1)を、その乾燥後の層厚が約 $20\mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥し、次いで該クッション性中間層上に、上記より得られた受像層用塗布液(1)を、乾燥後の層厚が約 $2\mu\text{m}$ となるようにさらに塗布、乾燥した後、 $15\text{kg/m}$ のテンションをかけながら、内径3インチ、肉厚

2mmの円筒状紙巻き芯に巻き取った。その後、巻き取ったロールを1週間室温下で放置し、熱転写受像材料(1)を得た。

【0088】上記より得られた、放置後の熱転写受像材料(1)を用い、表面粗さ測定器(Surfcom、東京精密(株)製)により測定した前記熱転写受像材料(1)の受像層表面の中心線平均表面粗さRaは0.13であり、平滑度測定器(デジタル・スムースター、東英電子工業(株)製)により測定したスムースター値は0.7以下であった。

【0089】尚、上記より得られた本発明の熱転写材料(1)及び熱転写受像材料(1)の表面のうねり(表面粗さ計で、縦倍率20000倍、カットオフ値8mm、基準長さ5mm、送り速度0.15mm/秒で最大高さを測定)は、共に2μm以下であった。

【0090】<記録感度の評価>直径1mmの真空サクシオン孔(3cm×3cmのエリアに1個の面密度)が開けられている直径25cmの回転ドラムに、上記より得た熱転写受像材料(1)(25cm×35cm)を巻き付け、吸着させた。次いで、30cm×40cmの熱転写材料(1)を、前記熱転写受像材料(1)から均等にはみ出して覆うように積層し、スクィーズローラーでスクィーズさせつつ、サクシオン孔に空気が吸われるように密着し、積層体を形成した。サクシオン孔が塞がれた状態での減圧度は、1気圧に対して-150mmHgであった。上記ドラムを回転させ、ドラム上の積層体の表面に、熱転写材料(1)の支持体側から波長830nmの半導体レーザー光(出力定格1Wのマルチモード半導体レーザー)を光熱変換層の表面に集光するように照射し、回転ドラムの回転方向(主走査方向)に対して直角方向(副走査方向)に移動させながら画像様に記録を行った。レーザー照射条件は、以下の通りとした。

【0091】〔レーザー照射条件〕

- ・レーザーパワー 300mW
- ・ビーム径 主走査方向15μm(ガウシアン分布)、副走査方向24μm(矩形ビーム)
- ・主走査速度 7m/秒
- ・副走査ピッチ 30μm
- ・環境温湿度 25℃、50%RH

【0092】上記のようにして、レーザー画像記録を行った積層体をドラムから取り外し、本発明の熱転写材料(1)と熱転写受像材料とを引き剥がしたところ、レーザー照射部の画像形成層が熱転写受像材料(1)に転写されているのが確認された。また、光学顕微鏡によりその転写画像を観察したところ、レーザー照射部が線状に記録されていた。この記録線幅を測定し、下記式より感度を求めた。この結果を以下の表1に示す。

感度 = (レーザーパワーP) / (線幅d×線速v)

【0093】<画質の評価>レーザー記録により、網点(5%、50%、95%)画像を形成し、この画像を光

学顕微鏡(倍率100倍)により観察し、そのミクロな転写ムラについて下記基準に従い、官能評価を行った。評価した結果を以下の表1に示す。

—基準—

◎: ミクロな転写ムラ(ヌケ、間隙)がなく、網点形状も良好であった。

○: 若干転写ヌケが認められたものの、実用上問題なかった。

△: 転写ヌケが認められた。

10 ×: 転写ヌケが目立ち、網点形状も不均一であった。

【0094】<転写率の評価>ベタ画像(網点面積100%に相当)を記録した熱転写受像材料を、該ベタ画像がアート紙に接するように重ね、ラミネーター(ヒートローラ温度130℃、4kg/cm<sup>2</sup>、の圧縮エアで加圧、速度0.3m/min)に通した。室温に戻した後、アート紙と熱転写受像材料とを剥離して受像層をアート紙上に転写した。この時の光学反射濃度をマクベス反射濃度計(グリーンフィルタ)で測定し、反射濃度rを測定した。未記録の熱転写材料を上記同様にアート紙上に重ね、ラミネータに通して画像形成層のみをアート紙上に転写し、上記と同様にして光学反射濃度Rを測定した。得られたr及びRを用い、レーザー熱転写時の転写率[(r/R)×100]を求めた。得られた結果を以下の表1に示す。

【0095】(比較例1)実施例1のイエロー画像形成用塗布液の調製に用いたニーダーのミルを、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に代えて顔料の分散を1時間行ったこと以外、実施例1と同様にしてイエロー画像形成用塗布液(2)を調製し、実施例1と同様にして熱転写材料(5)を作製した。該熱転写材料(5)を用い、実施例1と同様にしてRa値及びスムースター値の測定を行った。上記より調製したイエロー画像形成用塗布液中の顔料粒径を測定したところ、粒径1μm以上の顔料粒子の含有量は、5%であった。

【0096】また、実施例1で得た熱転写受像材料(1)を用いて実施例1と同様にして画像記録を行い、その後、実施例1と同様にして感度、転写率の算出及び画質の評価を行った。測定及び評価した結果を以下の表1に示す。尚、熱転写材料(5)の表面のうねり(表面粗さ計で、縦倍率20000倍、カットオフ値8mm、基準長さ5mm、送り速度0.15mm/秒で最大高さを測定)は、2μm以下であった。

【0097】(実施例2)熱転写材料の作製において、下記の組成よりなるクッション性中間層用塗布液(2)を調製し、実施例1で用いた、厚さ100μmの透明ポリエチレンテレフタレート支持体(Ra=0.03μm)と同様の支持体上に塗布、乾燥してクッション性中間層を設けた。その後、該中間層上にさらに実施例1と同様にして光変換層、画像形成層をこの順に積層し、本発明の熱転写材料(2)を作製した。前記クッション性

中間層の層厚は、6 $\mu$ mであった。

\* \* 【0098】

(クッション性中間層用塗布液(2)の組成)

- ・エチレン-酢酸ビニル樹脂 . . . 10部  
(商品名: EV-40Y, 三井-デュボンポリケミカル(株)製)
- ・トルエン . . . 50部
- ・メチルエチルケトン . . . 20部

【0099】前記熱転写材料(2)を用い、実施例1と同様にして画像形成層表面のRa値及びスムースター値の測定を行った。また、実施例1で得た熱転写受像材料(1)を用いて実施例1と同様にして画像記録を行い、その後、実施例1と同様にして感度、転写率の算出及び画質の評価を行った。測定及び評価した結果を以下の表1に示す。尚、熱転写材料(2)の表面のうねり(表面粗さ計で、縦倍率20000倍、カットオフ値8mm、※

※基準長さ5mm、送り速度0.15mm/秒で最大高さを測定)は、2 $\mu$ m以下であった。

【0100】(実施例3)

<熱転写材料の作製>

—光熱変換層用塗布液の調製—

下記の組成をスターラーで攪拌しながら混合し、光熱変換層用塗布液(2)を調製した。

(光熱変換層用塗布液(2)の組成)

- ・下記カーボンブラック分散母液 . . . 20部
- ・N-メチル-2-ピロリドン . . . 60部
- ・界面活性剤 . . . 0.05部

(商品名: メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)

【0101】ここで、カーボンブラック分散母液は、以下のようにして調製した。下記に示すバインダ、カーボンブラック及び分散助剤の所定量をニーダーのミルに入れ、溶剤として少量のN-メチル-2-ピロリドンを添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分散★

20★物に、更に同様の溶剤を加えて、最終的に下記組成となるように調製した。次いで、これにガラスビーズを加えて、2時間サンドミル分散を行った後、ガラスビーズを除去し、カーボンブラック分散母液を調製した。

【0102】

(カーボンブラック分散母液の組成)

- ・バインダ . . . 60部  
(商品名: リカコートSN-20, 新日本理化(株)製)
- ・カーボンブラック . . . 10部  
(商品名: MA-100, 三菱化学(株)製)
- ・分散助剤 . . . 0.7部  
(商品名: ソルスパスS-20000, ICI(株)製)
- ・N-メチル-2-ピロリドン . . . 60部
- ・ガラスビーズ . . . 100部

【0103】実施例1で用いた光熱変換層用塗布液(1)に代えて、上記より得た光熱変換層用塗布液(2)を用いたこと以外、実施例1と同様にして本発明の熱転写材料(3)を得た。支持体上に形成した光熱変換層の層厚を実施例1と同様にして測定した結果、0.3 $\mu$ mであった。

☆画像形成層用塗布液(1)に代えて、比較例1で用いたイエロー画像形成層用塗布液(2)を用いたこと以外、実施例2と同様にして本発明の熱転写材料(4)を得た。

【0104】前記熱転写材料(3)を用い、実施例1と同様にして画像形成層表面のRa値及びスムースター値の測定を行った。また、実施例1で得た熱転写受像材料(1)を用いて実施例1と同様にして画像記録を行い、その後、実施例1と同様にして感度、転写率の算出及び画質の評価を行った。測定及び評価した結果を以下の表1に示す。尚、熱転写材料(3)の表面のうねり(表面粗さ計で、縦倍率20000倍、カットオフ値8mm、基準長さ5mm、送り速度0.15mm/秒で最大高さを測定)は、2 $\mu$ m以下であった。

【0106】前記熱転写材料(4)を用い、実施例1と同様にして画像形成層表面のRa値及びスムースター値の測定を行った。また、実施例1で得た熱転写受像材料(1)を用いて実施例1と同様にして画像記録を行い、その後、実施例1と同様にして感度、転写率の算出及び画質の評価を行った。測定及び評価した結果を以下の表1に示す。尚、熱転写材料(4)の表面のうねり(表面粗さ計で、縦倍率20000倍、カットオフ値8mm、基準長さ5mm、送り速度0.15mm/秒で最大高さを測定)は、2 $\mu$ m以下であった。

【0107】(比較例2)実施例1で調製したイエロー顔料分散母液(1)に代えて、下記の組成よりなるマゼンタ顔料分散母液を用いたこと以外、実施例1と同様にして熱転写材料(6)を得た。

【0105】(実施例4)実施例2で用いたイエロー画☆50

【0108】

(マゼンタ顔料分散母液の組成)

- ・ポリビニルブチラール . . . 12.6部  
(商品名: デンカブチラール#2000-L, 電気化学工業(株)製)
- ・色材(マゼンタ顔料(C. I. PR 57:1)) . . . 15部
- ・シリコーン樹脂微粒子(平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ ) . . . 1.0部  
(商品名: トスパール120, 東芝シリコーン(株)製)
- ・分散助剤 . . . 0.8部  
(商品名: ソルスパスS-20000, ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール . . . 140部

【0109】前記熱転写材料(6)を用い、実施例1と同様にして画像形成層表面のRa値及びスムースター値の測定を行った。また、実施例1で得た熱転写受像材料(1)を用いて実施例1と同様にして画像記録を行い、その後、実施例1と同様にして感度、転写率の算出及び画質の評価を行った。測定及び評価した結果を以下の表1に示す。尚、熱転写材料(6)の表面のうねり(表面粗さ計で、縦倍率20000倍、カットオフ値8mm、基準長さ5mm、送り速度0.15mm/秒で最大高さを測定)は、 $2\mu\text{m}$ 以下であった。

【0110】(比較例3)比較例2で用いたシリコーン樹脂微粒子に代えて、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のPMMA粒子を1.5部加えたこと以外、実施例1と同様にして熱転写\*

\*材料(7)を得た。前記熱転写材料(7)を用い、実施例1と同様にして画像形成層表面のRa値及びスムースター値の測定を行った。また、実施例1で得た熱転写受像材料(1)を用いて実施例1と同様にして画像記録を行い、その後、実施例1と同様にして感度、転写率の算出及び画質の評価を行った。測定及び評価した結果を以下の表1に示す。尚、熱転写材料(7)の表面のうねり(表面粗さ計で、縦倍率20000倍、カットオフ値8mm、基準長さ5mm、送り速度0.15mm/秒で最大高さを測定)は、 $2\mu\text{m}$ 以下であった。

【0111】

【表1】

	粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の 顔料粒子含有量 (%)	スムースター値 (mmHg)	Ra ( $\mu\text{m}$ )	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	画質	転写率 (%)
実施例1	0.8	0.7以下	0.05	250	◎	95
実施例2	0.8	0.7以下	0.09	230	◎	98
実施例3	0.8	0.7以下	0.08	270	○	93
実施例4	5	0.7以下	0.09	250	◎	97
比較例1	5	3	0.08	260	△~×	89
比較例2	—	3	0.1	240	×	87
比較例3	0.8	30	0.22	240	××	83

【0112】上記表1の結果から、画像形成層表面のスムースター値及び中心線平均表面粗さRaを本発明に規定する範囲とした本発明の熱転写材料(1)~(4)では、熱転写受像材料との密着性に優れ、高い転写率が得られ、均一で転写ムラ等のない高精細で、高品質な画像を得ることができた。尚、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子を3重量%を超えて含有する熱転写材料(4)の場合でも、クッション層的作用によりスムースター値を本発明に規定する範囲にでき、高品質な画像を得ることができた。一方、画像形成層表面のスムースター値及び中心線平均表面粗さRaを本発明に規定する範囲としなかった熱転写材料(5)~(7)では、転写率が低く、この転写率の低下に伴ってミクロな転写メケが顕著に認められ※

※た。尚、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子を3重量%を超えて含有する熱転写材料(5)では、画像形成層表面のスムースター値を本発明に規定する範囲にできず、高画質な画像を形成することはできなかった。

【0113】

【発明の効果】本発明の熱転写材料によれば、大サイズであっても、レーザ熱転写記録時に高速に真空引きが行え、かつ密着する熱転写受像材料との間に空隙等を生ずることなく、均一な密着性、画像転写性を得ることができる。本発明のレーザ熱転写記録方法によれば、マルチモード半導体レーザ等の高出力レーザによる画像記録が可能となり、高精細で、高画質な画像を高速に提供することができる。